

BEST AVAILABLE COPY**NEGATIVE TYPE ENERGY BEAM SENSITIVE PASTE, AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME****Patent number:** JP2002323756**Also published as:****Publication date:** 2002-11-08 US2002158235 (A1)**Inventor:** KOJIMA DAISUKE; IMAI GENJI**Applicant:** KANSAI PAINT CO LTD**Classification:**

- **international:** *B41C1/10; G03F7/004; H05K3/02; H05K1/09;*
B41C1/10; G03F7/004; H05K3/02; H05K1/09; (IPC1-7):
G03F7/004; C08F2/50; G03F7/029; G03F7/038;
G03F7/40; H01B1/20; H01B13/00

- **european:** B41C1/10A; G03F7/004M; H05K3/02

Application number: JP20010126834 20010425**Priority number(s):** JP20010126834 20010425**Report a data error here****Abstract of JP2002323756**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative type energy beam sensitive paste. **SOLUTION:** The negative type energy beam sensitive paste is obtained by incorporating conductive powder and inorganic powder which is fused with heat at need in a negative type energy beam sensitive compound. After the negative type energy beam sensitive paste is laminated on the surface of a base material, the surface of paste film layer formed of the negative type energy beam sensitive paste is so irradiated with an active energy beam and heat rays through a mask or directly as to obtain a desired pattern, and then the paste film layer is so removed by a developing process as to obtain a desired pattern.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-323756

(P2002-323756A)

(43)公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 03 F 7/004	5 0 1	G 03 F 7/004	5 0 1 2 H 0 2 5
C 08 F 2/50		C 08 F 2/50	2 H 0 9 6
G 03 F 7/029		G 03 F 7/029	4 J 0 1 1
7/038	5 0 5	7/038	5 0 5 5 G 3 0 1
7/40	5 0 1	7/40	5 0 1 5 G 3 2 3

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-126834(P2001-126834)

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(22)出願日 平成13年4月25日 (2001.4.25)

(72)発明者 小嶋 大輔

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 今井 玄児

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ネガ型感エネルギー線性ペースト及びそれを使用したパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 ネガ型感エネルギー線性ペーストを提供す
る。

【解決手段】 ネガ型感エネルギー線性組成物に導電性粉
末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有し
てなることを特徴とするネガ型感エネルギー線性ペース
ト及び該ネガ型感エネルギー線性ペーストを基材表面に
積層した後、所望のパターンが得られるように該ネガ型
感エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜
層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照
射もしくは直接に照射させ、次いで、所望のパターンが
得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する
工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ネガ型感エネルギー線性組成物に導電性粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有してなることを特徴とするネガ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項2】 ネガ型感エネルギー線性組成物が、ネガ型可視光感光性組成物であることを特徴とする請求項1項に記載のネガ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項3】 ネガ型感エネルギー線性組成物が、ネガ型紫外線感光性組成物であることを特徴とする請求項1項に記載のネガ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項4】 ネガ型感エネルギー線性組成物が、ネガ型感熱性組成物であることを特徴とする請求項1項に記載のネガ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項5】 ネガ型可視光感光性組成物が、光硬化性樹脂、光重合開始剤、及び光増感剤を含むことを特徴とする請求項1又は2項に記載のネガ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項6】 光開始剤が、チタノセン化合物であることを特徴とする請求項1、2又は5項に記載のネガ型エネルギー線性ペースト。

【請求項7】 光増感剤が、ジピロメテンホウ素錯合物及び10-(2-Benzothiazolyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl[1H,5H,11H-[1]benzopyrano[6,7,8ij]quinolizin-11-oneから選ばれる少なくとも1種のものであることを特徴とする請求項1、2又は5項に記載のネガ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項8】 ネガ型紫外線感光性組成物が、光硬化性樹脂を含むことを特徴とする請求項1又は3項に記載のネガ型感エネルギー線性ペースト。

【請求項9】 下記工程

(1 a) 請求項1～8のいずれか1項に記載のネガ型感エネルギー線性ペーストを基材表面に積層した後、(2 a) 所望のパターンが得られるように該ネガ型感エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、(3 a) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

【請求項10】 下記工程

(1 b) 請求項1～8のいずれか1項に記載のネガ型感エネルギー線性ペーストを離型性フィルム表面に塗装し、必要に応じて乾燥を行ってペースト膜層を有するドライフィルムを得た後、得られたドライフィルムのペースト膜面と基材表面とが面接するように接合させて積層させた後、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離し、(2 b) 所望のパターンが得られるように該ネガ型感エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、(3 b) 次いで、所望のパ

ターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

【請求項11】 下記工程

(1 c) 請求項1～8のいずれか1項に記載のネガ型感エネルギー線性ペーストを離型性フィルム表面に塗装し、必要に応じて乾燥を行ってペースト膜層を有するドライフィルムを得た後、得られたドライフィルムのペースト膜面と基材表面とが面接するように接合させて積層させた後、(2 c) 所望のパターンが得られるようにドライフィルム表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離した後、(3 c) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法。

【請求項12】 ネガ型感エネルギー線性ペーストとして、熱により融着する無機粉末を必須成分として含有するペーストを使用し、且上記工程(3 a)、(3 b)又は(3 c)の後で焼成させることを特徴とする請求項9～11のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なネガ型感エネルギー線性ペースト及びそれを使用したパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】 従来、露光技術を利用したリソグラフィは、例えばプラスチック、無機質等にパターンを形成する方法が配線板、ディスプレーパネル等に利用されている。上記したパターンを形成する方法として、例えば、基材表面に感光性化合物に導電性金属微粒子、重合開始剤、ガラスフリットを配合してなる感光性ペースト(特開平9-304923号公報)を塗布して感光性導電性層を形成したのち、その表面から可視光線を照射し、次いで硬化した導電性層を現像処理することにより目的の導電性パターンを得た後、焼成させる方法が知られているが、配線板等の精度が劣るといった欠点があった。また、導電性層の感光性が充分でないためにシャープなパターンが形成できないといった欠点があつた。また、導電性層の膜厚を厚くすることが難しいので用途が制限されるといった問題もあつた。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、上記した構成を有する組成物及び上記したパターン形成方法を採用することにより従来からの問題点を全て解消することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】

【発明の実施の形態】 本発明のネガ型感エネルギー線性ペーストは、ネガ型感エネルギー線性組成物に導電性

粉末及び必要に応じて熱により融着する無機粉末を含有してなるものである。

【0005】ネガ型感エネルギー線性組成物としては、該組成物から形成される被膜が、可視光線（ネガ型可視光感光性樹脂組成物）、紫外線（ネガ型紫外線感光性樹脂組成物）や熱線（ネガ型感熱性樹脂組成物）等のエネルギー線が照射された被膜箇所が硬化し現像液に不溶性となり、一方、未照射の個所が現像液により溶解することにより、レジストパターン被膜を形成することができるものである。ネガ型可視光感光性樹脂組成物としては、例えば、光硬化性樹脂、光反応開始剤及び必要に応じて光増感色素とを含有した從来から公知のものを使用することができる。

【0006】上記した光硬化性樹脂としては、一般的に使用されている光照射により架橋しうる感光基を有する光硬化性樹脂であって、該樹脂中に未露光部の被膜がアルカリ性現像液もしくは酸性現像液により溶解して除去することができるイオン性基（アニオン性基又はカチオン性基）を有しているものであれば特に限定されるものではない。

【0007】光硬化性樹脂に含まれる不飽和基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等が挙げられる。

【0008】イオン性基としては、例えば、アニオン性基としてはカルボキシル基が代表的なものとして挙げられ、該カルボキシル基の含有量としては樹脂の酸価で約10～700mg KOH/g、特に約20～600mg KOH/gの範囲のものが好ましい。酸価が約10を下回ると現像液の処理による未硬化被膜の溶解性が劣るために充分に除去できないといった欠点があり、一方酸価が約700を上回るとレジスト被膜部（硬化被膜部）が脱膜し易くなり、パターンが形成できないといった欠点があるので好ましくない。また、カチオン性基としてはアミノ基が代表的なものとして挙げられ、該アミノ基の含有量としては、樹脂のアミン価で約20～650、特に約30～600の範囲のものが好ましい。アミン価が約20を下回ると上記と同様に未硬化被膜が充分に除去できないといった欠点があり、一方、アミン価が約650を上回るとレジスト被膜が脱膜し易くなるといった欠点があるので好ましくない。

【0009】アニオニン性樹脂としては、例えば、ポリカルボン酸樹脂に例え、グリシジル（メタ）アクリレート等のモノマーを反応させて樹脂中に不飽和基とカルボキシル基を導入したものが挙げられる。また、カチオニン性樹脂としては、例えば、水酸基及び第3級アミノ基含有樹脂に、ヒドロキシル基含有不飽和化合物とジイソシアネート化合物との反応物を付加反応させてなる樹脂が挙げられる。

【0010】上記したアニオニン性樹脂及びカチオニン性樹脂については、特開平3-223759号公報の光硬化

性樹脂に記載されているので引用をもって詳細な記述に代える。

【0011】光反応開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルキサントン、チオキサントン、アントラキノンなどの芳香族カルボニル化合物；アセトフェノン、プロピオフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、 α , α' -ジクロル-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシルアセトフェノン、ジアセチルアセトフェノン、アセトフェノンなどのアセトフェノン類；ベンゾイルパーオキサイド、 t -ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、 t -ブチルハイドロパーオキサイド、ジ- t -ブチルジパーオキシイソフタレート、3, 3', 4, 4'-テトラ（ t -ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンなどの有機過酸化物；ジフェニルヨードプロマイド、ジフェニルヨードニウムクロライドなどのジフェニルハロニウム塩；四臭化炭素、クロロホルム、ヨードホルムなどの有機ハロゲン化物；3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジンベンズアントロンなどの複素環式及び多環式化合物；2, 2'-アゾ（2, 4-ジメチルバレニトリル）、2, 2-アソビスイソブチロニトリル、1, 1'-アソビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）などのアゾ化合物；鉄-アレン錯体（ヨーロッパ特許152377号公報参照）；チタノセン化合物（特開昭63-221110号公報参照）ビスイミダゾール系化合物；N-アリールグリシジル系化合物；アクリジン系化合物；芳香族ケトン/芳香族アミンの組み合わせ；ペルオキシケタール（特開平6-321895号公報参照）等が挙げられる。上記した光ラジカル重合開始剤の中でも、ジ- t -ブチルジパーオキシイソフタレート、3, 3', 4, 4'-テトラ（ t -ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、鉄-アレン錯体及びチタノセン化合物は架橋もしくは重合に対して活性が高いのでこのものを使用することが好ましい。

【0012】また、商品名としては、例えば、イルガキュア651（チバガイギー社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤）、イルガキュア184（チバガイギー社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤）、イルガキュア1850（チバガイギー社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤）、イルガキュア907（チバガイギー社製、商品名、アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤）、イルガキュア369（チバガイギー社製、商品名、アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤）、ルシリントPO（BASF社製、商品名、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフシンオキサイド）、カヤキュアDETXS（日本化薬（株）社

5
製、商品名)、CGI-784(チバガイギー社製、商品名、チタン錯体化合物)などが挙げられる。これらの中ものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。これらの中でも特にチタノセン化合物が好ましい。

【0013】光反応開始剤の配合割合は、光硬化性樹脂100重量部に対して0.1~25重量部、好ましくは0.2~10重量部である。

【0014】光増感剤としては、従来から公知の光増感色素を使用することができる。このものとしては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、クマリン系、3.4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系等の色素が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。ボレート系光増感色素としては、例えば、特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報及び特開平7-225474号公報等に記載のものが挙げられる。

【0015】これらの中でも特にボレート系、及びクマリン系光増感色素の中でもNKK-1595(10-(2-Benzothiazolyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-1H,5H,11H-[1]benzopyrano[6,7,8ij]quinolizin-11-one)が好ましい。

【0016】上記した以外に、飽和樹脂を使用することができます。該飽和樹脂としては、光重合性組成物の溶解ができる。該飽和樹脂としては、光重合性組成物の溶解性(レジスト被膜のアルカリ現像液に対する溶解性や光硬化被膜の除去で使用する、例えば、強アルカリ液に対する溶解性の抑制剤)を抑制するために使用することができます。このものとしては、例えば、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、天然樹脂、合成ゴム、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂等が含まれる。これらの樹脂は1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0017】上記したネガ型可視光感光性樹脂組成物の有機溶剤型のものとしては、上記したネガ型可視光感光性樹脂組成物を有機溶剤(ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハログン化炭化水素類など)に溶解もしくは分散して得られるものである。

【0018】また、上記した以外に従来から公知の水現像性可視光感光性樹脂組成物を使用することができる。このものとしては、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂に光重合性不飽和基とイオン形成基を有する水性樹脂が使用できる。該樹脂は、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂が有する一部のエポキシ基と(メタ)アクリル酸とを付加させることにより光重合性を樹脂に

含有させ、且つ該エポキシ基と例えば第3級アミン化合物とを反応させることにより水溶性のオニウム塩基とを形成させることにより得られる。

【0019】このものは、露光された部分は光硬化して水に溶解しないが未露光部分はイオン形成基により水現像が可能となる、また、このものを後加熱(例えば、約140~200°Cで10~30分間)を行うことにより該イオン形成基が揮発することにより塗膜が疎水性となるので、上記したアルカリや酸現像性感光性組成物のようにレジスト塗膜中に親水基(カルボキシル基、アミノ基等)やこれらの塩(現像液による塩)を有さないレジスト性に優れた被膜を形成することができる。また、ノボラックフェノールエポキシ樹脂以外に、例えばグリシンジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルアルキル(メタ)アクリレート、ビニルグリシルエーテルなどのエポキシ基含有ラジカル重合性不飽和モノマーの同重合体もしくはこれらの1種以上のモノマーとその他のラジカル重合性不飽和モノマー(例えば、炭素数1~24のアルキル又はシクロアルキル(メタ)アクリル酸エステル類、ラジカル重合性不飽和芳香族化合物など)との共重合体と上記と同様にして(メタ)アクリル酸とを付加させることにより光重合性を樹脂に含有させ、且つ該エポキシ基と例えば第3級アミン化合物とを反応させることにより水溶性のオニウム塩基とを形成させることにより得られるラジカル重合体も使用することができる。

【0020】また、これらの樹脂組成物を基材に塗装する方法としては、例えば、ローラー、ロールコーナー、スピンドルコーナー、カーテンロールコーナー、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピンドル塗装等の手段により塗布することができる。

【0021】次いで、必要に応じてセッティングした後、乾燥することによりレジスト被膜を得ることができる。

【0022】また、レジスト被膜は光で露光し硬化させる前の材料表面に予めカバーコート層を設けておくことができる。このカバーコート層は空気中の酸素を遮断して露光によって発生したラジカルが酸素によって失活するのを防止し、露光による感光材料の硬化を円滑に進めるために形成されるものである。

【0023】また、ネガ型可視光感光性樹脂水性レジスト組成物は、上記したネガ型可視光感光性樹脂組成物を水に溶解もしくは分散することによって得られる。

【0024】水性感光性樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、光重合性組成物中のアニオン性基(例えば、カルボキシル基)をアルカリ(中和剤)で中和、もしくは光重合性組成物中のカチオン性基(例えば、アミノ基)を酸(中和剤)で中和することによって行われる。また、水現像可能な組成物はそのまま水に分散もしくは水に溶解して製造できる。

【0025】有機溶剤系もしくは水性ネガ型可視光感光

性樹脂組成物を基材上に塗装して得られたネガ型可視光感光性樹脂被膜は、所望のレジスト被膜（画像）が得られるように光線で直接感光させ未露光部分の被膜を現像液で現像処理して除去する。

【0026】光硬化に使用される光源としては、例えば、特に制限なしに超高压、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、タングステン灯等が使用できる。また、可視領域に発振線を持つ各種レーザーも使用することができる。アルゴンレーザー（488 nm）、YAG-SHGレーザー（532 nm）、UVレーザー（351～364 nm）に発振線を持つレーザーも使用できる。

【0027】上記した現像処理としては、ネガ型可視光感光性樹脂組成物が、アニオン性の場合にはアルカリ性現像処理がおこなわれ、また、カチオン性の場合には酸性現像処理がおこなわれる。これらの現像処理は従来から公知の方法でおこなうことができる。

【0028】ネガ型可視光感光性ドライフィルムは、例えば、上記したネガ型可視光感光性樹脂組成物をポリエチレンテレフタレート等の剥離紙に塗装し、乾燥を行って水や有機溶剤を揮発させることにより得られる。このものを使用するときは、剥離紙を剥離して使用する。

【0029】また、ネガ型紫外感光性樹脂組成物としては、例えば、上記光硬化性樹脂、上記光反応開始剤を含有したものを使用することができます。また、ネガ型紫外感光性樹脂組成物は上記したネガ型可視光感光性樹脂組成物と同様の方法でパターン形成を行うことができる。また、光硬化に使用される光源としては、例えば、特に制限なしに超高压、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、タングステン灯等が使用できる。また、上記ネガ型感熱性樹脂組成物として、有機溶剤系のネガ型感熱性樹脂組成物としては、赤外線等の熱線により架橋する樹脂組成物を有機溶剤に溶解もしくは分散したものが使用できる。この樹脂組成物としては、従来から公知のものを使用することができ、例えば、水酸基含有樹脂／アミノ樹脂、水酸基含有樹脂／ブロックイソシアネート、メラミン樹脂、加水分解性基（アルコキシリル基、ヒドロキシリル基等）含有珪素樹脂やアクリル系樹脂、エポキシ樹脂／フェノール樹脂、エポキシ樹脂／（無水）カルボン酸、エポキシ樹脂／ポリアミン、不飽和樹脂／ラジカル重合触媒（ペーオキサイド等）、カルボキシル基（及び／又は）ヒドロキシフェニル基／エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物等が挙げられる。

【0030】水性ネガ型感熱性樹脂組成物としては、上記したような赤外線等の熱線により架橋する樹脂に酸性基又は塩基性基を含有させ、このものを塩基化合物又は酸性化合物の中和剤で中和させたものを水に溶解もしく

は分散させたものが使用できる。

【0031】ネガ型感熱性ドライフィルムは、例えば、上記したネガ型感熱性樹脂組成物をポリエチレンテレフタレート等の剥離紙に塗装し、乾燥を行って水や有機溶剤を揮発させたものを必要することができる。このものを使用するときは、剥離紙を剥離して使用する。

【0032】上記したネガ型感熱性樹脂組成物から形成された被膜は、所望のレジスト被膜（画像）が得られるように熱線で直接感熱させ未露光部分の被膜を有機溶

10 剂、酸、アルカリ等の適当な現像液で現像処理して除去する。熱線としては、例えば、半導体レーザー（830 nm）、YAGレーザー（1.06 μm）等が挙げられる。

【0033】感エネルギー線被膜層のレジストパターン被膜が形成された後、露出した非感エネルギー線被膜層が現像処理により除去される。

【0034】該現像処理における現像処理液や現像処理条件はネガ型感光に記載したと同じものを使用して、上記した条件で現像処理することができる。

20 【0035】本発明ペーストで使用する導電性粉末としては、従来から公知の導電性顔料を使用することができ、例えば銀、銅、鉄、マンガン、ニッケル、アルミニウム、コバルト、クロム、鉛、亜鉛、ビスマス、ITO等の金属類、これらの1種以上合金類、これらの酸化物、また絶縁材料表面にこれらの導電材料がコーティング、蒸着されているものなどが挙げられる。また、これらの顔料は導電性を有するものであれば金属以外のもの、例えば導電性ポリマーなども使用することができる。

30 【0036】更に、アンチモンをドープした二酸化スズ粉末（このものを、「酸化スズ／アンチモン（ドープ）」と略すことがある。）も使用できる。このものは半導性物質である二酸化スズ成分をアンチモン成分によりドープすることにより電子のドナーレベルを形成し、導電性を高めたものである。このものとしては、酸化スズ／アンチモン（ドープ）単品もしくは他の基材に酸化スズ／アンチモン（ドープ）を被覆した被覆品が挙げられる。上記酸化スズ／アンチモン（ドープ）を被覆させるために使用する他の基材としては、例えば、酸化チタン、チタン酸カリウム、ホウサンアルミニウム、硫酸バリウム、マイカ、シリカ等が挙げられる。

【0037】導電性粉末の配合割合は、10～90重量%、好ましくは50～80重量%である。

【0038】本発明ペーストには、ガラス基板との密着性を良くするために、ガラスフリットを配合することができる。プラズマディスプレイなどのガラス基板状への焼き付けを行う場合は、ガラス成分のガラス転移温度

（T_g）およびガラス軟化点（T_s）は低いほうが好ましくそれぞれ300～800°C、400～600°Cであるのが良い。より好ましくはT_gが400～600°Cで

9

あるのが良い。 T_g が300°C以下になると、ポリマーバインダーやモノマーなどの有機成分が蒸発する前に焼結が始まるので好ましくない。

【0039】ガラスフリットの配合割合は、1～10重量%であることが好ましい。より好ましくは1～5重量%である。PDPの電極の低抵抗化を図るにはガラス成分の量が低いほうが好ましい。ガラスフリットは電気絶縁性があるので、含有量が10重量%を越えると電極の抵抗が増大するので好ましくない。1重量%以下では、電極膜とガラス基板との強固な接着強度が得られにくく、さらには、各成分の含有量が次に示す量であることが好ましい。

【0040】本発明ペーストには、必要に応じて上記以外の着色剤（カーボンブラックなどの着色顔料、染料等）、充填剤、添加剤等を含有することができる。

【0041】上記したネガ型感光性又は感熱性樹脂組成物の有機溶剤型のものとしては、上記したネガ型感光性又は感熱性樹脂組成物を有機溶剤（ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類など）に溶解もしくは分散して得られるものである。

【0042】水性ネガ型感光性又は感熱性樹脂組成物は、上記したネガ型感光性又は感熱性樹脂組成物を水に溶解もしくは分散することによって得られる。水性ネガ型感光性又は感熱性樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、ネガ型感光性又は感熱性樹脂組成物中のカルボキシル基又はアミノ基をアルカリ又は酸（中和剤）で中和することによって行われる。

【0043】また、このものを基材に塗装する方法としては、例えば、ローラー、ロールコーナー、スピンドル、カーテンロールコーナー、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピンドル塗装等の手段により塗布することができる。

【0044】次いで、必要に応じてセッティングした後、乾燥することによりペースト被膜を得ることができる。

【0045】また、水性又は有機溶剤系のネガ型感光性又は感熱性樹脂組成物をポリエチレンテレフタレートなどの離型性シート表面に塗装、印刷を行った後、常温乾燥、もしくは焼付け（80°Cで30分間）を行って硬化もしくは未硬化のペースト被膜を形成させることによって得られるドライフィルムも使用することができる。

【0046】次ぎに、本発明のパターン形成方法（請求項9記載の発明）について順次以下に述べる。

【0047】本発明のパターン形成方法は、下記工程（1 a）請求項1～8のいずれか1項に記載のネガ型エネルギー線性ペーストを基材表面に積層した後、（2 a）所望のパターンが得られるように該ネガ型感光エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、（3 a）次いで、所望のパターンが

得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法に関する。

【0048】（1 a）：該工程で使用されるネガ型感光エネルギー線性ペーストとしては、上記した水性又は有機溶剤系のネガ型感光性又は感熱性樹脂組成物に導電性粉末、無機粉末を配合してなる液状のペーストを使用することができる。該ペーストの固形分は、10～90重量%、特に50～80重量%が好ましい。ペーストを基材表面に塗装、印刷する方法としては、例えば、ローラー、ロールコーナー、スピンドル、カーテンロールコーナー、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピンドル塗装等の手段により塗布することができる。次いで、必要に応じてセッティングした後、加熱することによりペースト被膜を得ることができる。加熱は通常50～130°C、特に80～120°Cで5～60分間、特に10～30分間が好ましい。ペースト膜層の厚みは、使用される用途によって異なるが、ブラックマトリックス等の塗装や印刷による場合には約1～100μm、特に約2～80μm、また、成型加工等を行って基材として使用する場合には約100μm～10mm、特に約200μm～5mmの範囲が好ましい。ペーストを塗装する基材としては、特に制限なしに必要とされる基材を選択して塗装することができる。該基材としては、例えば、ガラス基材、導電性金属蒸着基板（ITO基板、アルミ板、クロム板等）、セラミック基板、プラスチック基板、等が挙げられる。

【0049】（2 a）：該工程で使用されるペースト膜表面に照射する活性エネルギー線の光源としては、例えば、特に制限なしに超高压、高压、中压、低压の水銀灯、ケミカルランプ灯、カーボンアーチ灯、キセノン灯、メタルハライド灯、タンクステン灯等が使用できる。また、可視領域に発振線を持つ各種レーザーも使用することができる。アルゴンレーザー（488nm）、YAG-SHGレーザー（532nm）、UVレーザー（351～364nm）に発振線を持つレーザーも使用できる。照射量は10⁻¹～10³mJ/cm²、特に1～10²mJ/cm²が好ましい。また、熱線としては、例えば、半導体レーザー、YAGレーザー等が使用できる。

【0050】（3 a）：該工程で使用されるペースト膜層の現像処理は、例えば、ペースト膜中に酸性基を含有させた場合にはアルカリ性現像液が使用でき、ペースト膜中に塩基性基を含有させた場合には酸性現像液が使用でき、樹脂中に親水性基を含有させた場合には水現像液が使用でき、またペースト膜が有機溶剤に溶解（もしくは分散）するものは有機溶剤現像液を使用することができる。

【0051】アルカリ性現像液としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、

11

モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アンモニア、苛性ソーダー、苛性カリ、メタ珪酸ソーダー、メタ珪酸カリ、炭酸ソーダー、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の水性液が挙げられる。これらの現像液のアルカリ性物質の濃度は、通常0.05~1.0重量%の範囲が好ましい。

【0052】有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレンなどの炭化水素系、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール系、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルビニルエーテル、ジオキサン、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ジエチレングルコールモノエチルエーテル等のエーテル系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系、ピリジン、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等のその他の溶剤等が挙げられる。

【0053】現像処理は、現像液温度10~80°C程度、好ましくは15~50°C程度で現像時間10秒~20分程度、好ましくは1.5秒~1.5分程度吹き付けや浸漬することが望ましい。

【0054】ペースト膜層は、最終的に形成されるペースト膜で体積固有抵抗は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましい。

【0055】また、本発明のパターン形成方法は、下記工程

(1 b) 請求項1~9のいずれか1項に記載のネガ型感エネルギー線性ペーストを離型性フィルム表面に塗装し、必要に応じて乾燥を行ってペースト膜層を有するドライフィルムを得た後、得られたドライフィルムのペースト膜面と基材表面とが面接するように接合させて積層させた後、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離し、(2 b) 所望のパターンが得られるように該ネガ型感エネルギー線性ペーストにより形成されたペースト膜層表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、(3 b) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法に関する。

【0056】(1 b) 工程：離型性フィルムとしては、従来からドライフィルムとして使用されているフィルムが使用できる。具体的には、例えば、P E T、P P、P E、P V A、塩化ビニル、アクリル等が挙げられる。

12

膜厚は5~200μm、特に10~50μmが好ましい。乾燥は、通常50~130°C、特に80~120°Cで5~60分間、特に10~30分間が好ましい。また、(2 b) 及び(3 b) は上記と同様の方法で行うことができる。

【0057】また、本発明のパターン形成方法は、下記工程

(1 c) 請求項1~9のいずれか1項に記載のネガ型感エネルギー線性ペーストを離型性フィルム表面に塗装し、必要に応じて乾燥を行ってペースト膜層を有するドライフィルムを得た後、得られたドライフィルムのペースト膜面と基材表面とが面接するように接合させて積層させた後、(2 c) 所望のパターンが得られるようにドライフィルム表面から活性エネルギー線や熱線をマスクを介して照射もしくは直接に照射させ、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離した後、(3 c) 次いで、所望のパターンが得られるようにペースト膜層を現像処理により除去する工程を含むことを特徴するパターン形成方法に関する。

【0058】本発明方法は、ドライフィルム表面から活性エネルギー線や熱線を照射した後、離型性フィルムをペースト膜層表面から剥離した後、現像処理したものである。本発明のパターン形成方法において、上記現像処理後のペースト膜層は、例えば約300°C~800°Cで約20~60分間焼成することにより導電被膜を形成することができる。該焼成によりペースト樹脂成分を揮発させ残りの導電顔料成分やガラスフリットの融着・溶融等により導電被膜を形成することができる。

【0059】本発明によって形成されたペースト膜は、30 例えば、ブラックマトリックス用導電性パターン、カラーフィルター用導電性パターン、各種表示パネルの導電性パターン、プラスチック基板やビルドアップ用基板に設けられる導電性パターンなどに利用できる。また、上記した本発明の方法を組み合わせることによって、例えば透明電極パターン層の表面の全体もしくは一部に黒色導電性被膜層、銀導電性被膜層が積層されたプラズマディスプレーのバス電極やアドレス電極のパターンを形成することができる。

【0060】
40 【実施例】 実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、部及び%は重量基準である。

水性ネガ型感光性アニオン組成物を使用したペーストAの製造例

光硬化性樹脂（高分子バインダー）として、アクリル樹脂（樹脂酸価293mg KOH/g、スチレン/アクリル酸=80/20重量比）にグリシジルメタクリレート125重量部を反応させてなる光硬化性樹脂（樹脂固形分55重量%、プロピレングリコールモノメチルエーテル有機溶媒、樹脂酸価65mg KOH/g、数平均分子量約2万）100部（固形分）に光重合性開始剤（CG

13

1-784、商品名、チバガイギー社製、チタノセン化合物) 3部、光増感剤 (N K X - 1595、日本感光色素株式会社) 1部を配合して感光液を調製した。得られた感光液 100 部 (固形分) にトリエチルアミン 9部を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液 (固形分 15%) を得た。

【0061】得られた水分散樹脂溶液固形分 100 部に銀粉 660 部及びガラスフリット (PbO 60%、B₂O₃ 20%、SiO₂ 15%、Al₂O₃ 5% の平均粒径 1.6 μm の粉体) 33 部を配合した後、ペブルミルで顔料分散を行い、銀ペーストを得た。

【0062】有機溶剤系ネガ型感光性組成物のペースト B の製造例
上記水性ネガ型感光性アニオン組成物の感光液 (アミン及び水を配合する前の組成物) をジエチレングリコール及び水に溶解して有機溶剤樹脂溶液 (固形分 30%) を得た。得られた溶液固形分 100 部に銀粉 660 部及びガラスフリット (PbO 60%、B₂O₃ 20%、SiO₂ 15%、Al₂O₃ 5% の平均粒径 1.6 μm の粉体) 33 部を配合した後、ペブルミルで顔料分散を行い、銀ペーストを得た。

【0063】水性ネガ型感光性カチオン組成物を使用したペースト C の製造例
メチルアクリレート / スチレン / プチルアクリレート / グリシジルメタクリレート / ジメチルアミノエチルメタクリレート = 20 / 10 / 22 / 30 / 18 のアクリル共重合体にアクリル酸 15 部を附加反応させて得られる光硬化性樹脂 (アミン価約 5.6、不飽和度 1.83 モル / Kg) 100 部、組成物 A で使用した光増感剤 0.5 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 5.5 部、組成物 A で使用したと同様のチタノセン化合物 20 部を混合して得られる感光液 100 (固形分) に酢酸 3 部を配合した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液 (固形分 15%) を得た。得られた感光液 100 部 (固形分) に酢酸 9 部を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液 (固形分 15%) を得た。

【0064】得られた水分散樹脂溶液固形分 100 部に銀粉 660 部及びガラスフリット (PbO 60%、B₂O₃ 20%、SiO₂ 15%、Al₂O₃ 5% の平均粒径 1.6 μm の粉体) 33 部を配合した後、ペブルミルで顔料分散を行い、銀ペーストを得た。

【0065】有機溶剤系ネガ型感熱性組成物のペースト D の製造例
水酸基含有アクリル樹脂 (メチルメタクリレート / エチルアクリレート / ヒドロキシエチルアクリレート / アクリル酸 = 51 / 21.5 / 15 / 12.5 重量割合のアクリル共重合体) とメラミン樹脂 (ニカラック MX-600、三和ケミカル株式会社製品、商品名) を 7/3 の重量割合 (固形分) で混合し固形分 50 重量% トルエン樹脂溶液を製造した。得られた感光液 100 部 (固形

分) にトリエチルアミン 7 部を混合攪拌した後、脱イオン水中に分散して水分散樹脂溶液 (固形分 15%) を得た。

【0066】得られた水分散樹脂溶液固形分 100 部に銀粉 660 部及びガラスフリット (PbO 60%、B₂O₃ 20%、SiO₂ 15%、Al₂O₃ 5% の平均粒径 1.6 μm の粉体) 33 部を配合した後、ペブルミルで顔料分散を行い、銀ペーストを得た。

【0067】ネガ型ドライフィルム (I) の製造例
ポリエチレンテレフタレートフィルムに前記ペースト A を乾燥膜厚が 20 μm になるようにローラー塗装し、セッティングした後 120 °C で 10 分間加熱して製造した。

【0068】ネガ型ドライフィルム (II) の製造例
ポリエチレンテレフタレートフィルムにペースト C を乾燥膜厚が 20 μm になるようにローラー塗装し、セッティングした後 120 °C で 10 分間加熱して製造した。

【0069】ネガ型ドライフィルム (III) の製造例
ポリエチレンテレフタレートフィルムにペースト D を乾燥膜厚が 20 μm になるようにローラー塗装し、セッティングした後 120 °C で 10 分間加熱して製造した。

【0070】実施例 1
透明なガラス板 (200 × 200 × 1.1 mm) 上にライン (パターン幅) / スペース = 100 / 20 μm のストライプ状にパターニングされた透明電極を表面に有する基板の表面全体に、上記ペースト A をスピンドルコータにて塗布し、膜厚約 5 μm の導電材料用被膜 A を形成した。

【0071】次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー (発振線 488 nm) 70 mJ / cm² をライン / スペース = 50 / 100 μm になるように直接ネガ型感光性アニオン被膜表面から照射し露光した後、アルカリ現像液 a (炭酸ナトリウム水溶液 0.25 重量%) に 25 °C で 60 秒間浸漬して現像処理した。次いで 450 °C で 30 分間放置後、昇温させ 575 °C で 30 分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜 (電極膜) の体積固有抵抗は 10⁻⁴ Ω · cm 以下で良好であった。

【0072】実施例 2
実施例 1において、ペースト A に代えてペースト B を使用した以外は実施例 1 と同様にして透明なガラス板に上記ペースト B を形成した。次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー (発振線 488 nm) 20 mJ / cm² をライン / スペース = 50 / 100 μm になるように直接照射し露光した。120 °C で 10 分間加熱した後、上記アルカリ現像液 a に 25 °C で 60 秒間浸漬して現像処理した。次いで 450 °C で 30 分間放置後、昇温させ 575 °C で 30 分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性

15

は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜（電極膜）の体積固有抵抗は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

【0073】実施例3

実施例1において、ペーストAに代えてペーストCを使用した以外は実施例1と同様にして透明なガラス板に上記ペーストCを形成した。次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー（発振線488nm）20mJ/cm²をライン/スペース=50/100μmになるように直接照射し露光した後、酸性現像液b（1%酢酸水溶液）に25℃で60秒間浸漬して現像処理した。次いで450℃で30分間放置後、昇温させ575℃で30分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜（電極膜）の体積固有抵抗は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

【0074】実施例4

実施例1において、ペーストAに代えてペーストDを使用した以外は実施例1と同様にして透明なガラス板に上記ペーストDを形成した。次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、赤外線（発振線830nm）100mJ/cm²をライン/スペース=50/100μmになるように直接照射し露光した後、上記アルカリ現像液aに25℃で60秒間浸漬して現像処理した。次いで450℃で30分間放置後、昇温させ575℃で30分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜（電極膜）の体積固有抵抗は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

【0075】実施例5

ガラス基材にドライフィルム（I）の感光面が重なるようにラミネートし、次いでポリエチレンテレフタレートを剥離して導電材料用被膜を形成した。次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー（発振線488nm）70mJ/cm²をライン/スペース=50/100μmになるように直接照射し露光した後、上記アルカリ現像液aに25℃で60秒間浸漬して現像処理した。次いで450℃で3

0分間放置後、昇温させ575℃で30分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜（電極膜）の体積固有抵抗は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

【0076】実施例6

ガラス基材にドライフィルム（II）の感光面が重なるようにラミネートし、次いでポリエチレンテレフタレート離型紙を剥離して導電材料用被膜を形成した。次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、アルゴンレーザー（発振線488nm）20mJ/cm²をライン/スペース=50/100μmになるように直接照射し露光した後、上記酸性現像液bに25℃で60秒間浸漬して露光部の導電材料用被膜を現像処理した。次いで450℃で30分間放置後、昇温させ575℃で30分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜（電極膜）の体積固有抵抗は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

【0077】実施例7

ドライフィルム（I）に代えてドライフィルム（II）を使用した以外は実施例5と同様にして透明なガラス板に導電材料用被膜を形成した。次いで導電材料用被膜が現像後に所望の電極パターンとなるように、上記と同様の赤外線をライン/スペース=50/100μmになるように直接照射し露光した後、上記アルカリ現像液aに25℃で60秒間浸漬して現像処理した。次いで450℃で30分間放置後、昇温させ575℃で30分間焼成して基板を作成した。その結果、ライン残存性は良好、スペース現像性は良好、焼成後のライン形状は良好であった。また、形成された導電材料被膜（電極膜）の体積固有抵抗は $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で良好であった。

【0078】

【発明の効果】 本発明は上記した構成を有することから配線板等の精度が良く、また、導電性層の感光性が充分であることからシャープなパターンが形成でき、また、導電性層の膜厚を厚くしても性能が劣らないので用途が制限されないといった特徴がある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H 01 B 1/20

13/00

識別記号

5 0 3

F I

H 01 B 1/20

13/00

テマコード（参考）

A

5 0 3 D

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA19 AB15 AB17 BC14
BC32 BC42 BC85 BC87 CA39
CA50 CC08 CC09 FA03 FA17
FA29
2H096 AA26 AA27 BA05 BA20 EA02
GA08 HA01 JA04
4J011 QB01 QB14 SA63 SA85 SA86
UA01 UA02 VA01 WA06
5G301 DA02 DA03 DA04 DA06 DA08
DA10 DA15 DA23 DA28 DA29
DA34 DA42 DA53 DA55 DA57
DA59 DD01
5G323 CA01 CA04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)